

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

KOREAN PATENT ABSTRACTS(KR)

Document Code:A

(11) Publication No.1020000055374

(43) Publication Date. 20000905

(21) Application No.1019990003957

(22) Application Date. 19990205

(51) IPC Code:

H01L 21/86

(71) Applicant:

SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.

(72) Inventor:

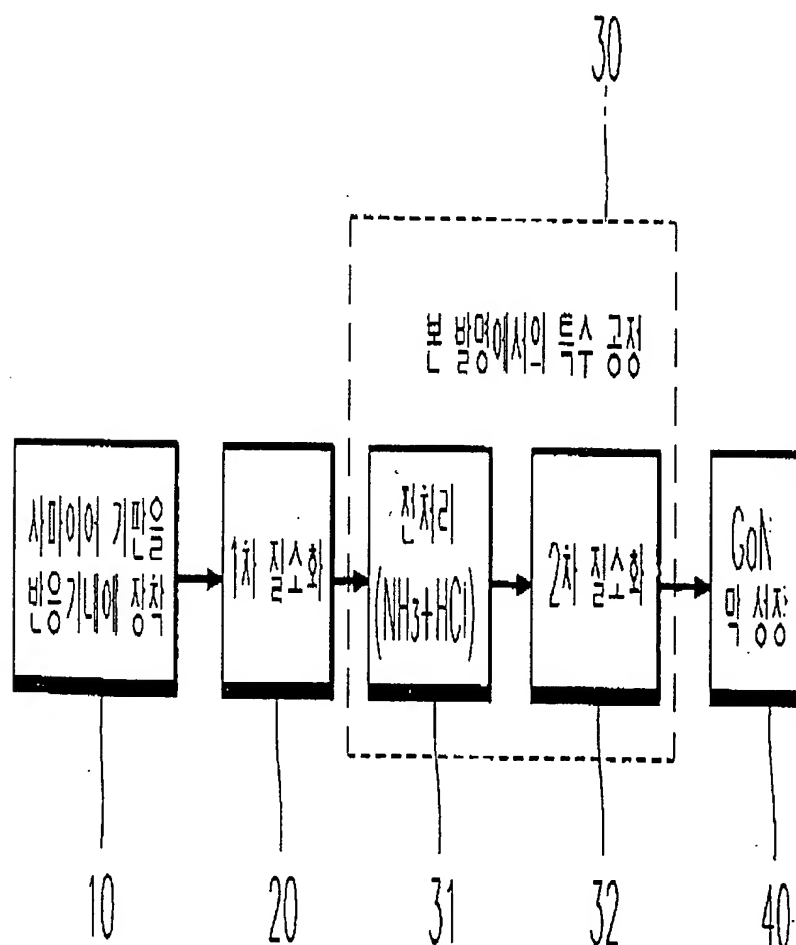
LEE, SEONG GUK

(30) Priority:

(54) Title of Invention

METHOD FOR MANUFACTURING GALLIUM NITRIDE FILM

Representative drawing



(57) Abstract:

PURPOSE: A method of fabricating a GaN film is to grow a high quality GaN film having a mirror surface with a fast growth speed and a good crystallization characteristic.

CONSTITUTION: A fabrication method of a GaN film comprises the steps of: mounting(10) a sapphire substrate within a reactor; 1st nitriding(20) the sapphire substrate within the reactor by using an ammonia gas; surface processing(31) the 1st nitrided sapphire substrate by flowing the mixed gas of a NH₃ gas and a HCl gas into the reactor; 2nd nitriding(32) the surface processed sapphire substrate within the reactor; and growing(40) a GaN film on the 2nd nitrided sapphire substrate by a HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy) method. The sapphire substrate can be any one of a

SiC substrate, an oxide substrate, and a carbon substrate.

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. H01L 21/86	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2000-0055374 2000년09월05일
(21) 출원번호	10-1999-0003957	
(22) 출원일자	1999년02월05일	
(71) 출원인	삼성전자 주식회사, 윤중용 대한민국 442-373 경기도 수원시 팔달구 매탄3동 416	
(72) 발명자	이성국 대한민국 461-182 경기도 성남시 수정구 수진2동3379현대아파트101동710호	
(74) 대리인	이영필 권석흠 이상용	
(77) 심사청구	있음	
(54) 출원명	G a N막 제조 방법	

요약

본 발명은 호모에피택시 청색 레이저 다이오드나 전자 소자 등에 사용되는 고품질의 GaN 막을 고속으로 성장시킬 수 있는 GaN 막 제조 방법을 기재한다. 본 발명에 따른 GaN 막 제조 방법은, 사파이어 기판을 1차 질소화(1st nitridation)한 후 그 위에 GaN 막을 성장시키는 종래의 방법과는 다르게, 성장전 사파이어 기판을 반응기 내에서 1차 질소화(1st nitridation)한 후 $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ 혼합 가스에 의한 표면처리를 실시한 다음 추가 질소화(nitridation)를 실시하여 GaN막을 성장시킴으로써, 표면 거칠기가 작아져 거울 표면과 같은 표면을 갖는 GaN막을 얻는다.

대표도

도3

영세서

도면의 간단한 설명

도 1은 종래의 HVPE법에 의한 GaN 막 제조 방법에 따른 공정 순서를 보여주는 블록도이고,

도 2a 및 도 2b는 각각 도 1의 공정 순서에 따라 성장된 GaN 막의 표면 사진 및 x-ray rocking curve이며,

도 3은 본 발명에 따른 HVPE법에 의한 GaN막 제조 방법에 따른 공정(process) 순서를 보여주는 블록도이며,

도 4a 및 도 4b는 각각 도 3의 공정 순서에 따라 성장된 GaN 막의 표면 사진 및 x-ray rocking curve이며,

도 5는 도 1의 공정 순서에 따라 성장된 GaN 막의 단면(cross section) TEM 사진이고,

도 6은 도 3의 공정 순서에 따라 성장된 GaN 막의 단면 TEM 사진이며,

그리고 도 7은 도 6의 사진 속에 점선으로 처리된 사각형 부분을 확대한 TEM 사진이다.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

- | | |
|---------------------|---------------------------------------------|
| 1. 사파이어 기판 장착 단계 | 2. 질소화 단계 |
| 3. GaN막 성장 단계 | |
| 10. 사파이어 기판 장착 단계 | 20. 1차 질소화 단계 |
| 30. 본 발명에 따른 전처리 단계 | 31. $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ 혼합 가스 전처리 단계 |
| 32. 2차 질소화 단계 | 40. GaN막 성장 단계 |

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 호모에피택시 청색 레이저 다이오드나 전자 소자 등에 사용되는 고품질의 GaN 막을 고속으로 성장시킬 수 있는 GaN 막 제조 방법에 관한 것이다.

현재 사파이어(sapphire) 기판 위에 GaN 막(film)을 성장시키는 방법으로는 MOVPE, MBE, HVPE 세 가지로 대별된다(참조문헌: [1] H.P.Maruska and J.J.Tietjin, Appl. Phys. Lett., 15(1969)327; [2] H.M.Manasevit, F.M.Erdmann and W.I.Simpson, J.Electrochem.Soc., 118(1971)1864; [3] S.Yoshida, S.Misawa and S.Gonda, Appl. Phys. Lett., 42(1983)427. 이중 HVPE는 성장속도가 다른 두 방법에 비해 수십배나 빨라 후막이나 벌크(bulk) 단결정을 성장시키는데 유리하다. 그러나 성장속도가 빠른 대신 미러 표면(mirror surface)을 가지는 고품질(high quality) GaN 막을 얻기는 힘들다.

지금까지 미러 표면(mirror surface)을 가지는 고품질 GaN 막은 MOVPE법과 버퍼층(buffer layer)을 함께 사용하여야 얻어졌다. 그러나 MOVPE는 $1\mu\text{m/hr}$ 정도로 성장속도가 느려 GaN 후막을 성장하기에는 적절치가 않았다. 그래서 HVPE법으로 사파이어 기판 위에 GaN 막을 성장하였는데 성장된 GaN 막의 표면이 거칠고 결정특성이 좋지 않았다. 또한 이를 해결하기 위해 중간 완충층으로 AlN이나 ZnO, 저온 GaN 층 등을 사용하여 보았으나 뚜렷히 특성이 좋은 GaN 막을 성장시키지 못하였고 이들 버퍼층의 사용은 이미 기존 특허에서 제시된 바 있다(참조문헌: [4] H. Amano, N.Sawaki, I.Akasaki, and Y.Toyada, Appl. Phys. Lett., 48(1986)353; [5] S.Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991)L1705; [6] T.Detchprohm, H.Amano, K.Hiramatsu and I.Akasaki, J. of crystal growth, 128(1993)384).

이와 같이, 종래에 HVPE법에 의한 GaN 막 성장은, 도 1에 도시된 바와 같이, 사파이어 기판을 반응기(reactor) 내에 장착하고(1), 기판 위로 암모니아 가스(ammonia gas)를 흘려주어 사파이어(sapphire) 표면을 질소화(nitridation)시킨 후(2) GaN 막을 성장시키거나(3), 사파이어 기판 위에 버퍼층으로 AlN이나 ZnO를 스퍼터(sputter)나 다른 CVD로 수백 Å 두께로 성장시킨 후(1) 이를 다시 HVPE 반응기(reactor) 내에 넣고 질소화한 후(2) 그 위에 GaN 막을 성장시켰다(3). 이러한 방법으로 성장된 GaN 막은 대부분이 도 2a에 도시된 바와 같이 층의 성장(layer growth)이 제대로 일어나지 않아 표면이 거칠고, 도 2b에 도시된 바와 같이, x-ray rocking curve의 FWHM 값이 1000 이상(GaN 막의 두께가 $2\mu\text{m}$ 일 경우)으로 결정 특성이 좋지 않다. 상기 "질소화(nitridation)"라는 용어는 사파이어 기판에 암모니아 가스를 흘려주어 사파이어 표면에 암모니아 AlN과 같은 층을 형성시키는 것을 의미하는 것으로 사용되며, 강제로 AlN 버퍼층을 형성시키는 것을 의미하는 것은 아니다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 문제점을 개선하고자 창안한 것으로, 본 발명에서는 HVPE법의 공정을 기존과 다르게 변경하여 성장 속도가 빠르면서도 결정 특성이 좋은 거울면과 같은 표면을 갖는 고품질의 GaN 막을 성장시키는 GaN막 제조 방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 GaN막 제조 방법은, HVPE법으로 사파이어 기판 상에 GaN막을 성장시키는 GaN막 제조 방법에 있어서, (가) 상기 사파이어 기판을 반응기 내에 장착하는 단계; (나) 상기 반응기 내에서 상기 사파이어 기판을 1차로 질소화하는 단계; (다) 상기 반응기 내에 NH_3 가스와 HCl의 혼합 가스를 흘려 상기 1차 질소화된 사파이어 기판을 처리 하는 단계; (라) 상기 (다) 단계 공정을 거친 사파이어 기판을 2차로 질소화하는 단계; 및 (마) 상기 2차 질소화 단계의 공정을 거친 사파이어 기판 상에 GaN 막을 성장시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 있어서, 상기 사파이어 기판 대신에 SiC 기판, 산화물 기판 및 탄화물 기판 중 어느 한 기판을 사용하는 것도 바람직하다.

이하 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 GaN막 제조 방법을 상세하게 설명한다.

본 발명에 따른 GaN막 제조 방법에서는, HVPE법의 공정(process)을 기존과 다르게 변경하여 GaN 막을 성장시킨다. 이러한 GaN막 제조 방법의 공정 순서가 도 3에 도시되어 있다. 도시된 바에 따르면, 사파이어(sapphire) 기판을 반응기(reactor) 내에 장착하고(10), 암모니아 가스(ammonia gas)로 사파이어 기판을 1차 질소화(1st nitridation)시킨다(20). 이는 기존의 공정과 동일한 공정이다. 이어서 NH_3 + HCl 혼합 가스로 표면처리를 한 후(31), 다시 2차 질소화(2nd nitridation)시킨다(32). 2차 질소화된 사파이어 기판 위에 GaN 막을 성장시킨다(40).

즉, 1차 질소화(1st nitridation) 후 그 위에 GaN 막을 성장시키는 종래의 방법과는 다르게, 성장전 사파이어 기판을 반응기 내에서 NH_3 + HCl 혼합 가스에 의한 표면처리를 실시한 다음 추가 질소화(nitridation)를 실시(30)하여 성장된 결정면의 특성을 높인다. 그리고 성장 동안에는 소스(source) 온도와 성장 온도 그리고 III족 원소 대 V족 원소의 비를 조절한다.

이와 같이, 본 발명에 따른 GaN막 제조 방법은 미러 표면(Mirror surface)을 가지는 고품질(high quality) GaN 막을 성장하는데 있어 성장속도가 빠른 HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)법을 사용하고, 중간 버퍼층(buffer layer) 없이 사파이어(sapphire) 기판 위에 직접 GaN막(film)을 성장함에도 불구하고 성장된 GaN 막들은, 도 4a에 도시된 바와 같이, 거울 표면과 같은 고품질이다. 즉, 표면 거칠기(roughness)가 작다. 또한, 성장막에 대한 x-ray rocking curve의 FWHM 값도, 도 4b에 도시된 바와 같이, 400 정도로 낮아져 결정 특성이 좋다. 이 정도 수준이면 MOVPE와 버퍼층을 사용하여 성장된 GaN막과 견줄만한 것으로 성장속도가 빠른 HVPE에서도 버퍼층 없이 고품질 GaN 막이 얻어진다는 것을 확인시켜 준다.

이러한 GaN막 제조 방법에서 중요한 점은, 첫째 사파이어 기판과 GaN막 사이의 커다란 격자 부정합(lattice mismatch)을 해소하기 위해 통념적으로 사용하던 버퍼층을 사용하지 않았다는 점이고, 둘째 HVPE법이 성장속도가 $50\mu\text{m/hr}$ 정도로 빠름에도 불구하고 사파이어 기판의 표면처리를 통하여 미러 표면(mirror surface)의 GaN막을 얻었다는 것이다. 이 GaN 막은 MOCVD or MOVPE를 대신하여 청색 레이저 다이오드(blue LD)의 제조에 호모에피택시(heteroepitaxy) 기판으로 사용될 수 있고, n-doping과 p-doping을 통하여 LED를 제조할 수 있다. 또한 빠른 성장속도를 이용하여 단시간 내에 GaN 후막(thick film)을 얻을 수가 있고, 후공정으로 사파이어 기판을 제거하면 GaN 기판도 얻을 수가 있다. 이 GaN 기판은 homoepitaxial blue LD나 전자소자로 응용될 수 있다.

도 5는 종래의 방법으로 사파이어 기판을 질소화(nitridation)만 하고 바로 그 위에 성장된 GaN 막의 단면(cross section) TEM 사진이고, 도 6은 본 발명에 따른 GaN막 성장 방법으로 사파이어 기판을 1차 질소화(1st nitridation) 처리, NH_3 + HCl 가스 처리, 2차 질소화(2nd nitridation) 처리의 순서로 성장전 전처리를 하고, 그 위에 성장된 GaN 막의 단면 TEM 사진이며, 그리고 도 7은 도 6의 사진 속에 점선으로 처리된 사각형 부분을 확대한 것이다. 이들 사진들은 성장전 사파이어 기판을 전처리(pretreatment)하지 않고 성장시킨 GaN 막과 전처리한 후 성장시킨 GaN 막의 단면(cross section)을 찍은 TEM 영상(image)을 비교하기 위한 것이다. 이를 통하여, 전처리(pretreatment)가 영향을 주는 GaN 막과 사파이어의 계면 영상(interface image)을 TEM 사진으로 보면, 두 가지 면에서 차이점을 발견할 수 있다.

첫째는, 두 사진에서 사파이어와 GaN막 사이에 형성되었으리라 생각되는 AlN 층을 보면 종래의 성장 방법으로 행해진 계면 영상(interface image)은 평탄한(flat) 형상을 한 반면, 본 발명에 따른 성장 방법으로 성장된 막의 계면(interface)은 위아래로 요철형태를 띤다. 이는 전처리(pretreatment)시 사파이어 기판이 NH_3 + HCl 가스에 의해 에칭되었기 때문이다.

·둘째는, 성장된 GaN 막의 결함 밀도(defect density)이다. 본 발명에 따른 성장법으로 성장된 GaN 막이 종래의 방법으로 성장된 막(film) 보다 단면(cross section)이 깨끗하고 단순함을 알 수 있다.

이상의 자료에서 $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ 가스로 표면처리하고 성장시킨 GaN 막이 표면처리를 하지 않고 성장시킨 GaN 막에 비해 결정특성이 뛰어남을 알았고 이 차이는 표면처리에 따른 계면(interface) 형상에서부터 기인함을 알았다. 이상의 결과로부터 $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ 가스에 의한 사파이어 표면 처리 중요성을 확인하기 위해 4가지 다른 공정을 사용하여 실험하였다. 실험은 4가지 다른 공정으로 각각 진행하였지만 표면 거칠기(surface roughness)만 약간 다를 뿐 결과는 거의 같았다.

상압이 유지되는 horizontal open flow reactor에서 HVPE법으로 GaN막을 성장하였다. Ga 금속과 암모니아(ammonia)가 프리커서(precursor)로 사용되었고 캐리어 가스(carrier gas)로는 N_2 를 사용하였다.

첫째, 성장전 사파이어 기판을 반응기(reactor) 내에 장착하고 암모니아 가스(ammonia gas)로 사파이어(sapphire) 기판을 1차 질소화(1st nitridation)시키고 이어서 $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ 혼합 가스로 표면처리를 한 후 다시 암모니아 가스만으로 2차 질소화(2nd nitridation)하고 그 위에 GaN 막을 성장하였다.

둘째, 성장전 사파이어 기판을 반응기 내에 장착하고 암모니아 가스(ammonia gas)로 사파이어 기판을 질소화(nitridation)시키고 연속해서 $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ 혼합 가스로 표면처리를 한 후 그 위에 GaN 막을 성장하였다.

셋째, 성장전 사파이어 기판을 반응기 내에 장착하고 $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ 혼합 가스로 표면처리를 한 후 다시 암모니아 가스(ammonia gas)만으로 질소화(nitridation)하고 그 위에 GaN 막을 성장하였다.

넷째, 성장전 사파이어 기판을 반응기 내에 장착하고 $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ 혼합 가스로 표면처리를 한 후 그 위에 GaN 막을 성장하였다.

이러 4가지 방법으로 진행된 각각의 공정 동안에 다른 파라미터들(parameters)은 동일하게 하였다. 즉 성장동안에는 소스(source) 온도와 성장 온도 그리고 III/V족 물질의 비를 조절하여 성장속도가 $\sim 50\mu\text{m/hr}$ 되게 하였다.

이러한 4가지 방식의 공정 결과, 중요한 점은 NH_3 가스와 HCl의 혼합 가스에 의한 사파이어 기판의 표면처리만 이루어지면, 1차 질소화 공정과 2차 질소화 공정을 생략하여도 유사한 결과를 얻었다. 다만, 3 단계 공정을 전부 실시한후 GaN막을 성장한 첫 번째 방법이 가장 안정적인 공정으로 확인되었다.

또한, 기판은 사파이어 외에 SiC도 가능하며 그밖에 다른 산화물이나 탄화물 기판도 가능하다.

발명의 효과

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 GaN 막 제조 방법은, 사파이어 기판을 1차 질소화(1st nitridation)한 후 그 위에 GaN 막을 성장시키는 종래의 방법과는 다르게, 성장전 사파이어 기판을 반응기 내에서 1차 질소화(1st nitridation)한 후 $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ 혼합 가스에 의한 표면처리를 실시한 다음 추가 질소화(nitridation)를 실시하여 GaN막을 성장시킴으로써, 표면 거칠기가 작아져 거울 표면과 같은 표면을 갖는 GaN막을 얻을 수가 있다. 또한, 성장된 GaN 막의 x-ray rocking curve의 FWHM값도 400으로 낮아져 좋은 특성을 가지게 된다. 따라서, 성장속도가 빠른 HVPE에서도 버퍼층 없이 고품질의 GaN막이 성장되며, 이는 MOVPE와 버퍼층을 사용하여 성장된 GaN 막과 견줄만한 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

HVPE법으로 사파이어 기판 상에 GaN막을 성장시키는 GaN막 제조 방법에 있어서,

(가) 상기 사파이어 기판을 반응기 내에 장착하는 단계;

(나) 상기 반응기 내에 NH_3 가스와 HCl의 혼합 가스를 흘려 상기 사파이어 기판을 처리 하는 단계; 및

(다) 상기 (나) 단계 공정을 거친 사파이어 기판 상에 GaN 막을 성장시키는 단계;를

포함하는 것을 특징으로 하는 GaN막 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 (나) 단계 이전에, 상기 반응기 내에서 상기 사파이어 기판을 질소화하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 GaN막 제조 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 (나) 단계 이후에, 상기 반응기 내에서 상기 사파이어 기판을 질소화하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 GaN막 제조 방법.

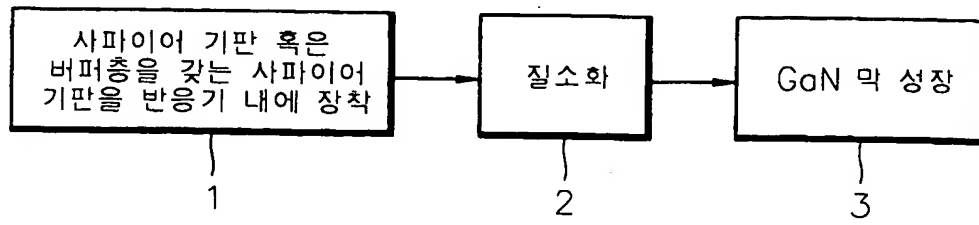
청구항 4.

제1항에 있어서,

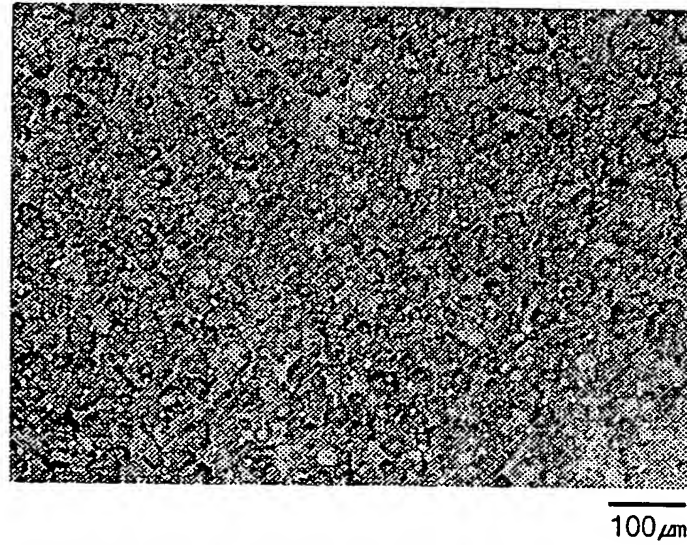
상기 사파이어 기판 대신에 SiC 기판, 산화물 기판 및 탄화물 기판 중 어느 한 기판을 사용하는 것을 특징으로 하는 GaN막 제조 방법.

도면

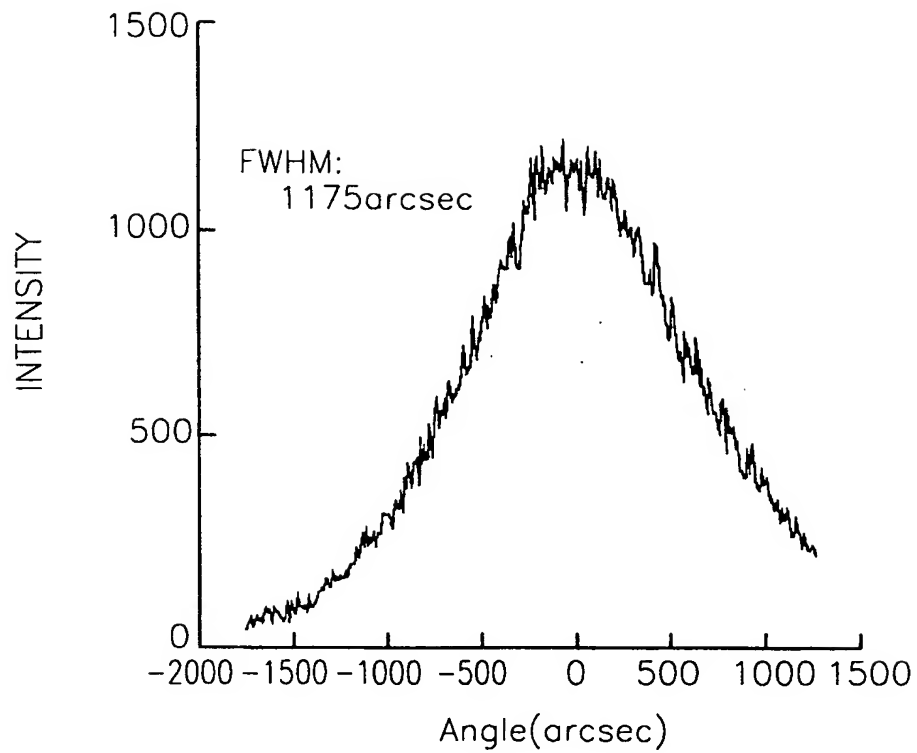
도면 1

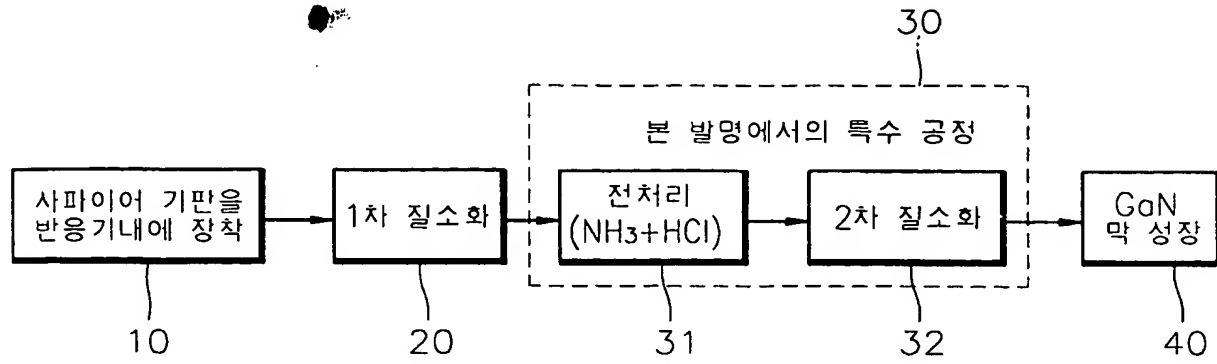


도면 2a

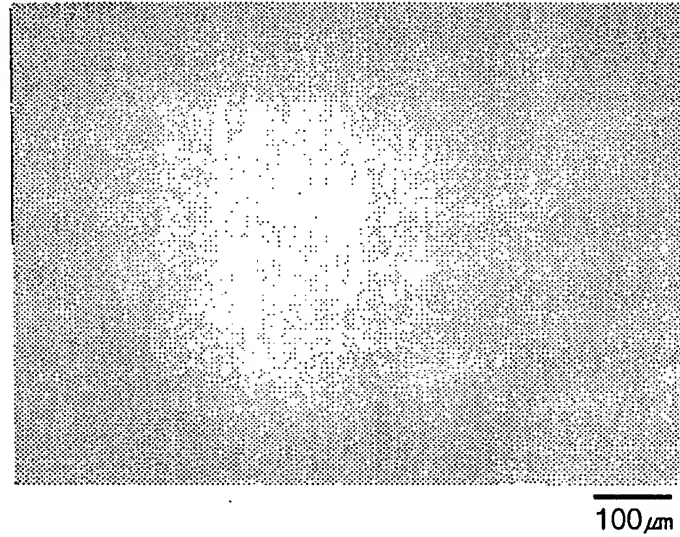


도면 2b

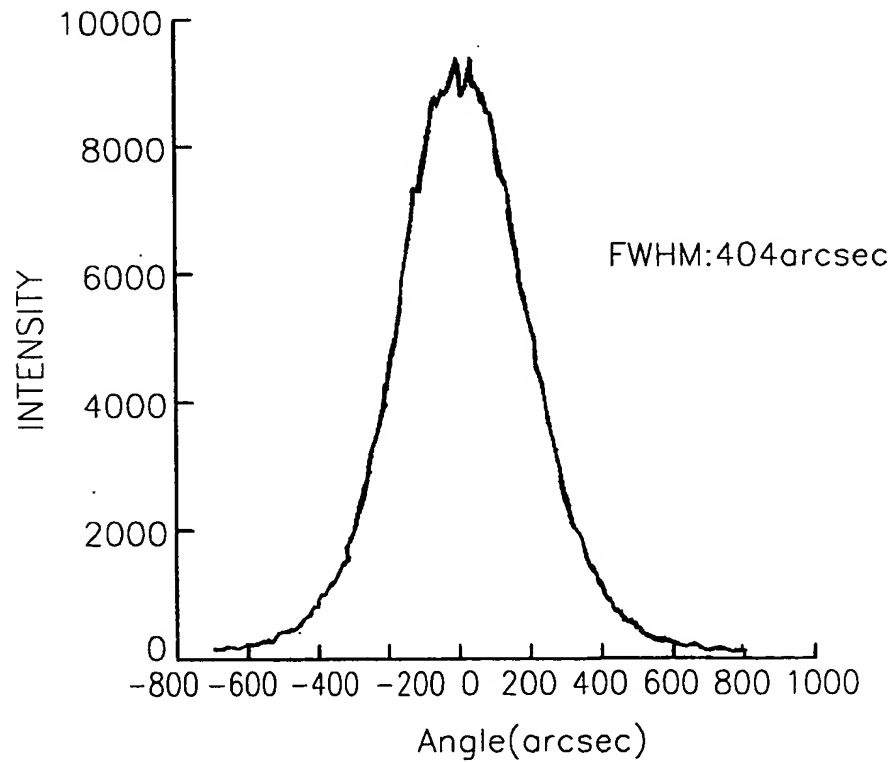




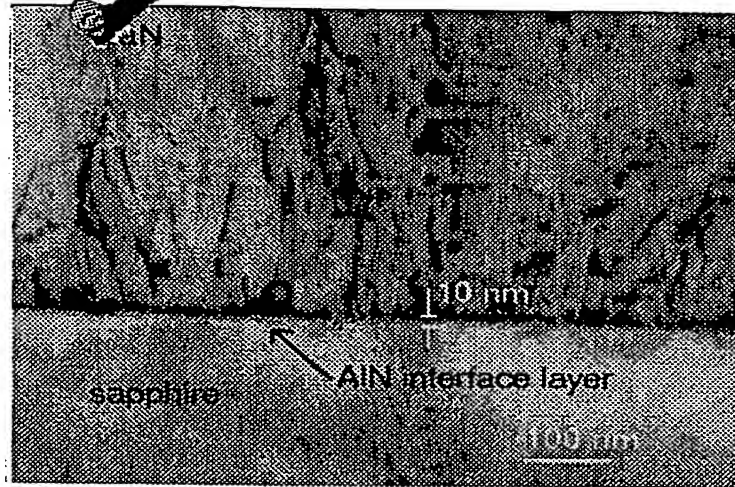
도면 4a



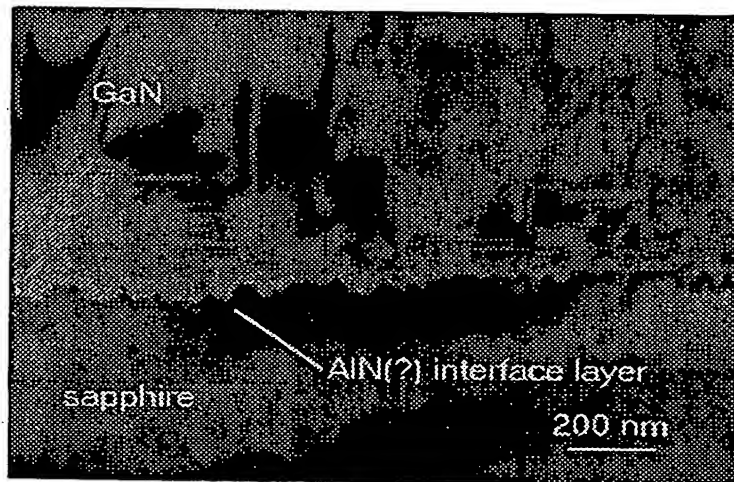
도면 4b



도면 5



도면 6



도면 7

